

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/106604 A1

- (51) 国際特許分類: C11C 3/00 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07492 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-173225 2002 年 6 月 13 日 (13.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 京都ロンフォード (KYOTO LONFORD DEVELOPMENT LIMITED) [JP/JP]; 〒604-8162 京都府 京都市 中京区烏丸通六角下る七観音町626番 Kyoto (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 坂 志朗 (SAKA,Shiro) [JP/JP]; 〒520-0103 滋賀県 大津市 木の岡町33-14 Shiga (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒106-6123 東京都 港区 六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI総合法律事務所 Tokyo (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a fatty acid alkyl ester composition in a reaction system in which water and a free fatty acid are present. It eliminates problems in the alkali catalyst method in current use which are associated with catalyst separation/recovery and excess catalyst consumption by a free fatty acid contained in a starting material. It further eliminates problems concerning the necessity of a large excess of an alcohol in the conventional supercritical methanol method. The process, which is for producing a fatty acid alkyl ester composition from one or more fat compounds comprising a fatty acid glyceride and/or a fatty acid, is characterized by reacting the fat compounds under the conditions of a temperature of 100 to 370°C and a pressure of 1 to 100 MPa in the presence of an alcohol and/or water.

(57) 要約: 本発明は、現在よく使用されているアルカリ触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決し、水や遊離脂肪酸を存在させた反応系で脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法を提供することを課題とする。本発明は、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコールおよび／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力1～100MPaの条件下で反応を行うことを特徴とする脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法を提供することにより、前記課題を解決したものである。

10 DEC 2004

## 明 細 書

## 脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を処理して、ディーゼル燃料油（特にバイオディーゼル燃料油）として有効利用できる脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法、詳細には、現在よく使用されているアルカリ触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題、原料中の水による反応性の低下などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法における大過剰のアルコールを使用する問題を解決するとともに、水や遊離脂肪酸を存在させた反応系にて脂肪酸アルキルエステル組成物を高収率に製造する方法に関する。

15

## 背景技術

植物油、動物脂及びそれらの使用済み油脂の主成分であるモノグリセリド、ジグリセリド及びトリグリセリド（ここではこれらを総称して脂肪酸グリセリドと呼ぶ）をアルキルアルコールとエステル交換反応させることによって、脂肪酸アルキルエステルが得られることは以前から知られている（例えば、「有機化学ハンドブック」技報堂出版、1988、p.1407～p.1409）。またこの反応を利用して、油脂類からディーゼル燃料油として使える脂肪酸アルキルエステルの製造技術についてもこれまで様々な検討されてきた。

20

25

脂肪酸グリセリドから脂肪酸エステルを工業的に製造する方法としては、脂肪酸グリセリドを一旦加水分解し脂肪酸に変換してから、酸触媒

または酵素触媒の存在下、無水条件下でさらに脂肪酸をアルコール類との脱水反応（エステル化反応）により脂肪酸アルキルエステルに変換するといった方法が古くから知られているが、反応速度が遅いということから工業的な製造方法としてほとんど使用されていない。現在、工業的

5 によく使用されている方法は、無水条件下、脂肪酸トリグリセリドをアルカリ金属触媒の存在下に常圧で低級アルコールの沸点近傍又は常温にてエステル交換反応させる方法である。しかしながら、この反応では反応溶液中にアルカリ金属触媒を溶解した状態で使用されるものであるため、アルカリ金属触媒は生成物の溶液中に溶解することになり、その分離、回収が困難であるという問題がある。

10

さらに、廃油などには水が含まれている場合が多く、前記アルカリ金属触媒法の使用にあたっては、原料中の水分除去が前処理として不可欠である。また、天然の油脂には遊離脂肪酸が含有されているのが一般的であり、原料の起源やその処理法によっても遊離脂肪酸の含有量が異な

15 ってくる。例えば廃食用油には3%以上、搾油工程からのパーム油には5%以上の脂肪酸が含まれている。遊離脂肪酸が多量に含まれた状態でアルカリ金属触媒を使うと、アルカリセッケンが副生し、アルカリ金属触媒が過剰に必要になり、あるいは副生したアルカリセッケンのために脂肪酸エステル層とグリセリン層との分離が困難になる等の問題が生じ

20 る。こうしたことから、脂肪酸グリセリドのエステル交換反応をアルカリ金属触媒の存在下で行なう場合は、遊離脂肪酸を除去するための前処理工程が必要となる。

このような問題を回避するという観点から、例えば特開昭61-14044号公報には、前処理工程として酸触媒による遊離脂肪酸のエステル

25 ルに変換する方法も開示されている。この方法では、脂肪酸グリセリドのエステル交換反応をアルカリ金属触媒の存在下で行なう前処理として、

遊離脂肪酸をエステルに変換するものであるが、次の脂肪酸グリセリドのエステル交換反応を行なう前に酸触媒の除去が必要であり、また、酸触媒が残存していると中和されてしまうので、その分だけアルカリ金属触媒の使用量が増大するという問題がある。

- 5      なお、上記のような前処理工程を必要としない脂肪酸エステルの製造法として、固体酸触媒を用いる方法も提案されている（例えば、特開平6-313188号公報）。しかしながら、酸触媒は、油脂類のエステル交換反応に対する活性がアルカリ金属触媒に比べて低いという決定的な欠点があり、酸触媒を使用するエステル交換反応では触媒が大量に必要となるという問題がある。

- 10      一方、最近触媒を使用せずに、アルコールの超臨界条件で油脂類のエステル交換反応を行なう、いわゆる超臨界メタノール法も提案されている（例えば、特開2000-204392号公報、特開2000-109883号公報）。しかしながら超臨界メタノール法においては、エステル交換反応を効率的に進行させるには、アルコールを大過剰に存在させることが必要であり、300℃以上の高温が必要であるといった欠点がある。さらに、この方法では、反応系における水の存在の効果については認識していない。

- 15      本発明は、上記のような事情に着目されてなされたものであって、その目的は現在よく使用されているアルカリ金属触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題、原料中の水によるエステル交換反応の低下の問題などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決することにある、特に製油工場における精製工程から出されている
- 20      遊離脂肪酸が主成分となるダーク油や遊離脂肪酸含有量及び／又は水含有量が高い廃食用油など、従来の技術では対応できない原料油からの脂

脂肪酸アルキルエステルへの変換に対して有効である脂肪酸アルキルエステルの製造方法を提供する。

#### 発明の開示

- 5 本発明者は、鋭意研究した結果、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造するに際し、該油脂類にアルコール及び／又は水を共存させて特定の条件下に反応を行うことにより、前記課題を解決し得ることの知見を得た。

10 本発明は、前記知見に基づきなされたもので、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力1～100MPaの条件下で反応を行うことを特徴とする、脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法を提供するものである。

- 15 本明細書において、「油脂類」とは、上記のように脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含むものであって、一般にいう脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド、脂肪酸トリグリセリドを主として含むものの他、脂肪酸、及びこれらの混合物をいう。即ち、「油脂類」というときには、脂肪酸グリセリドを含まず脂肪酸のみを含むものをも広く包含するものとする。
- 20

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は、300℃、30MPaでの超臨界メタノール処理による脂肪酸のエステル化反応及び脂肪酸グリセリドのエステル交換反応での反
- 25 応時間とメチルエステル組成物の収率との関係の相違を示すグラフである。

第2図は、300℃での各種超臨界アルコール処理による菜種油のエステル交換反応の反応時間と生成した各種脂肪酸アルキルエステル組成物の収率との関係の相違を示すグラフである。なお、用いたアルコールはそれぞれメチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、1-オクチルアルコールである。

第3図は、350℃での各種超臨界アルコール処理による菜種油のエステル交換反応の反応時間と生成した各種脂肪酸アルキルエステル組成物の収率との関係の相違を示すグラフである。

第4図は、300℃での各種超臨界アルコール処理による各種脂肪酸のエステル化反応の反応時間と生成した各種脂肪酸アルキルエステル組成物の収率との関係の相違をそれぞれ示すグラフである。

第5図は、300℃での各種超臨界アルコール処理による菜種油のエステル交換反応及び各種脂肪酸のエステル化反応の反応時間と生成した各種脂肪酸アルキルエステル組成物の収率との関係の相違をそれぞれ併せて示すグラフである。

第6図は、流通型装置による300℃、20分での同一圧力における脂肪酸アルキルエステル組成物の収率と反応圧力の関係を示すグラフである。

## 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法を、その好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

本発明の製造方法は、脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力1～100MPaの条件下で反応を行うことを特徴とする。

本発明は、かかる構成からなる方法によるため、アルカリ触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消費問題、原料中の水によるエステル交換反応の低下の問題を生ずることがなく、更に従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決するとともに、水や遊離脂肪酸を存在させた反応系でも脂肪酸アルキルエステル組成物を高収率に製造することを可能としたものである。また、本発明の製造方法によれば、特に製油工場における精製工程から出されている遊離脂肪酸が主成分となるダーク油や遊離脂肪酸含有量及び／又は水含有量が高い廃食用油など、従来の技術では  
5 対応できない原料油からの脂肪酸アルキルエステルへの変換に対して有効である。

本発明の製造方法においては、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度 $100^{\circ}\text{C}$ ～ $370^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $1\sim 100\text{MPa}$ の条件下で反応を行うという条件に従う限り、行う反応の種類や反応工程のステップ数には特に制限を受けるものではないが、特に、下記の態様による  
15 のが有用である。

#### (第1の実施形態)

本発明においては、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類にアルコールと水とを共存させて、温度 $100\sim 370^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $5\sim 100\text{MPa}$ （好ましくは $5\sim 50\text{MPa}$ ）の条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むこと（第1の実施形態）が好ましい。かかる第1の実施形態によれば、水及びアルコール、特に水が酸触媒として働き、脂肪酸グリセリドはエステル交換反応によりアルコールと反応し、脂肪酸  
20 酸アルキルエステルとなる。また、脂肪酸グリセリドの一部は水により加水分解し脂肪酸となるが、水及びアルコール、特に水が酸触媒として

エステル化反応が進行し脂肪酸アルキルエステルとなるため、水のアルコールとの共存は有用である。

第 1 の実施形態においては、その反応条件として、特に、温度 200  
～ 300℃、圧力 15～25 MPa で反応を行なうことが、エネルギー  
5 消費量及び装置の腐食性の観点から好適である。即ち、脂肪酸グリセリ  
ドを少なくとも含む前記油脂類にアルコールと水とを共存させて、温度  
200～300℃、圧力 15～25 MPa の条件で反応を行ない、前記  
油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステ  
ルに変換する工程を含むことが更に好ましい。この反応条件では、特に  
10 高収率で脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、しかも、従  
来の超臨界メタノール法で必要な高温、高压条件によらずに、脂肪酸ア  
ルキルエステルの製造が可能である。従って、エネルギー消費量も少な  
いだけでなく、安全性、装置の腐食性の問題もなく、また、高温、高压  
流体による装置の腐食を回避するための、ハステロイ、インコネル等の  
15 高価な特殊合金を使用する必要もない。

この第 1 の実施形態においては、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセ  
リドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むもので  
あるが、これは、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む原料の油脂類とと  
もに、アルコールと水とを共存させることにより、脂肪酸グリセリドで  
20 は加水分解反応及び／又はエステル交換反応が起こり、油脂類に含まれ  
る脂肪酸及び／又は前記加水分解反応により生成した脂肪酸はエステル  
化反応により脂肪酸アルキルエステルに交換されるものと推察され、1  
ステップで反応を行うことを可能としたものである。これらの反応にお  
いて、本発明に係る反応温度及び反応圧力の条件下でのアルコール及び  
25 水、特に水は酸触媒として働いている。

(第 2 の実施形態)

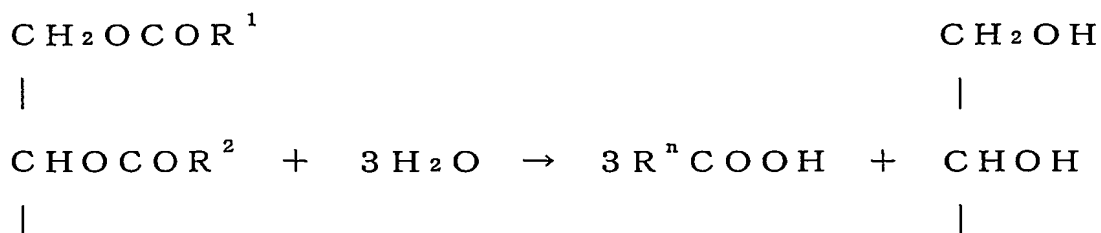


本発明においては、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類に水を共存させ、温度100～370℃、圧力1～100MPa（好ましくは1～50MPa）の条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換する第1の工程と、前記第1の工程からの生成物にアルコールを添加し、温度100～370℃、圧力5～100MPa（好ましくは5～50MPa）の条件でさらに反応を行ない、第1の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第2の工程とを含むこと（第2の実施形態）も好ましい。かかる第2の実施形態によれば、特に、未反応の脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド、脂肪酸トリグリセリドは第1工程にて殆ど残存せず脂肪酸となり、第2の工程で効果的に脂肪酸アルキルエステルに変換されるため有用である。

第2の実施形態においては、その反応条件として、特に、温度150～300℃、圧力5～25MPaで反応を行なうことが、エネルギー消費量及び装置の腐食性の観点から好適である。即ち、脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類に水を共存させ、温度150～300℃、圧力5～25MPaの条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換する第1の工程と、前記第1の工程からの生成物にアルコールを添加し、温度200～300℃、圧力15～25MPaの条件でさらに反応を行ない、第1の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第2の工程とを含むことが更に好ましい。この反応条件は、前記の第1の実施形態における好適な反応条件で行う場合と同様の理由から、即ち、特に高収率で脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、しかも、従来の超臨界メタノール法で必要な高温、高圧条件の問題が生じないため、特に有用である。

この第2の実施形態においては、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセ

リドを脂肪酸に変換する第 1 の工程と、第 1 の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第 2 の工程とを含むもの、という 2 ステップで反応を行うものである。このうち、第 1 の工程は、下記反応式で示される加水分解反応により、脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換するものである。



(式中、 $n$  は 1、2 又は 3 を示し、 $R$  は飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。)

前記反応式に示されるように、第 1 の工程では、原料として用いる油脂類中の脂肪酸グリセリドを水と反応させて、該グリセリドから遊離した脂肪酸 ( $\text{R}^n\text{COOH}$ ) を生成させる。この遊離脂肪酸は、後述の第 2 の工程に供される。

尚、前記反応式は、脂肪酸トリグリセリドを例として示すもので、この他、原料としての油脂類中に脂肪酸ジグリセリド及び／又は脂肪酸モノグリセリドを含む場合には、これらも同様に加水分解反応する。

また、第 2 の工程においては、前記第 1 の工程の加水分解反応で生成した遊離脂肪酸、又は原料の油脂類中に最初から脂肪酸が含まれている場合には該脂肪酸及び上記遊離脂肪酸をアルコールと反応させて、エステル化反応により脂肪酸アルキルエステルを生成させる。

第 2 の工程は、このように脂肪酸とアルコールとの反応によってエステル化するものである。このエステル化反応の反応速度は、脂肪酸グリセリドとアルコールとの反応によって脂肪酸エステルに変換するエステ

ル交換反応よりも大きいことが本発明者により明らかにされた（第1図参照）。尚、第1図は、300℃、30MPaでエステル化反応及びエステル交換反応それぞれを行ったときの反応時間と収率との関係の相違を示すグラフである。

- 5      ここで、エステル交換反応にて未反応なものは、主としてモノグリセライド等の部分エステル交換物である。この部分エステル交換物は、エンジン燃料油に利用した場合にエンジントラブルを起こす総グリセロール量の増大につながるものである。従って、これらを完全に脂肪酸アルキルエステルに変換することが不可欠であるが、それには多大のエネルギー（より長い反応時間）が必要である。

本発明の第2の実施形態においては、第1の工程を温度150～300℃、特に250～300℃、圧力5～25MPa、特に15～25MPaにて15～25分で行い、第2の工程も温度250～300℃、圧力15～25MPaにて15～25分で行うことが特に好ましい。

15      （第3の実施形態）

- 本発明においては、脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類にアルコールを共存させて、温度100～370℃、圧力5～100MPa（好ましくは5～50MPa）の条件で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むこと（第3の実施形態）も好ましい。かかる第3の実施形態によれば、特に、アルカリ金属触媒法では不可能な脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに容易に変換し得るため有用である。

第3の実施形態においては、その反応条件として、特に、温度200～300℃、圧力15～25MPaで反応を行なうことが好適である。

- 25      即ち、脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類にアルコールを共存させて、温度200～300℃、圧力15～25MPaの条件で反応を行な

い、前記油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むことが更に好ましい。この反応条件は、前記の第 1 の実施形態における好適な反応条件で行う場合と同様の理由から、即ち、特に高収率で脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、しかも、従来  
5 の超臨界メタノール法で必要な高温、高圧条件の問題が生じないため、特に有用である。

この第 3 の実施形態においては、脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類を用い、該油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含むものであるが、これは、前述した第 2 の実施形態にお  
10 ける第 1 の工程（加水分解反応）を経ずに、第 2 の工程（エステル化反応）のみを経ることにより、脂肪酸アルキルエステル組成物を得ることができ、工程の簡便な方法である。

本発明の製造方法において、前記油脂類が脂肪酸グリセリドを含む場合には、加水分解反応を効果的に進めて脂肪酸に変換する点で、該脂肪酸グリセリド 1 モルに対して、水を 3 ～ 1 0 0 0 モル、特に 3 0 ～ 4 0  
15 0 モル使用することが好ましく、また、該脂肪酸グリセリドを直接エステル交換反応により効果的に脂肪酸アルキルエステルに交換、更には上記加水分解反応により生成した脂肪酸を効果的に脂肪酸アルキルエステルに変換する点で、該脂肪酸グリセリド 1 モルに対して、アルコールを  
20 3 ～ 1 0 0 0 モル、特に 3 0 ～ 4 0 0 モル使用することが好ましい。

また、前記油脂類が脂肪酸を含む場合には、該脂肪酸をエステル化反応により効果的に脂肪酸アルキルエステルに変換する点で該脂肪酸 1 モルに対して、アルコールを 1 ～ 3 3 0 モル、特に 1 0 ～ 1 3 0 モル使用することが好ましい。

25 本発明の製造方法においては、前記の反応温度及び反応圧力の範囲内で反応を行う限り、反応時間に特に制限されるものではなく、反応時間

は、該反応温度及び反応圧力の条件に応じて適宜設定される。反応時間の一例を示すと、例えば、反応温度が250～300℃で、反応圧力が15～30MPaの場合には、反応時間は4～60分が好ましく、30～50分が更に好ましい。

- 5 本発明の製造方法に使用する原料の油脂類としては、植物油、動物油及びそれらの使用済み廃油等が挙げられる。植物油としては、椰子油、パーム油、パーム核油、大豆油、菜種油等の天然の植物性油脂が挙げられる。また、動物油としては、牛脂、豚脂、魚油等の天然の動物性油脂が挙げられる。また、廃油としては、これらの植物油や動物油を特定の
- 10 目的に使用した後の廃油が挙げられる。これらの油脂類は、単独または混合して使用できる。

- 本発明の製造方法に使用するアルコールとしては、炭素数1～10のアルコールが有用である。特にディーゼル燃料油、とりわけバイオディーゼル燃料油として良質な低級アルキルエステルを生成させるという観
- 15 点からして、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール等、炭素数が1～5程度の低級アルコールを使用することが好ましい。このうち、特にメチルアルコールは、低コストであること及び回収の容
- 20 易なことからして好ましい。勿論、デシルアルコールのような炭素数が6以上の高級アルコールを用いることもできる。

- また、本発明の製造方法では、触媒の使用の有無に特に制限はないが、無触媒で行う場合の他、必要に応じて、酸性又はアルカリ性触媒、リパーゼ触媒等を用いることもできる。また、本発明の製造方法において用
- 25 いる反応装置としては、高圧、高温に耐え得る装置であれば如何なる装置でも使用することができる。尚、加水分解反応を無触媒で行う場合に

において、アルコール及び／又は水は、本発明に係る条件下、酸触媒として働いている。

本発明の製造方法によって得られる脂肪酸アルキルエステル組成物は、種々の用途に使用可能であるが、特にディーゼル燃料油、とりわけバイオディーゼル燃料油として有用である。

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

〔実施例 1〕 本発明の第 2 の実施形態に係る実施例（その 1）

①第 1 工程（脂肪酸グリセリドの加水分解反応）

10 1 m l のなたね油（トリグリセリド含有量：97.5%、遊離脂肪酸含有量：2.5%）と 4 m l の水（トリグリセリド／水＝1／217モル比）とを内容積 5 m l の Inconel-625 製反応管に充填した。この反応管を所定温度に設定されたスズ浴に投入し、振動させながら所定圧力で所定時間まで反応させた。所定反応時間に到達したら、速やかに反応管  
15 をスズ浴から出し、水バスに投入し室温まで急冷却した。反応管の内容物はメスシリンダーに移し、30分静置すると、生成した脂肪酸（場合によっては未反応の脂肪酸グリセリドを含む）からなる上層とグリセロールを含む水からなる下層の 2 層に分かれた。これより、上層を取り出し、エバポレートすることにより、微量存在する水を完全に除去した。

20 ②第 2 工程（メチルエステル化反応）

次いで、反応管に、第 1 工程で得られた脂肪酸（場合によっては未反応の脂肪酸グリセリドを含む）とメタノール約 4 m l を加え（原料のトリグリセリドとメタノールとの比＝1／100モル比）全量 5 m l とし、所定温度、所定圧力にて所定時間までメチルエステル化反応を行った。

25 所定反応時間に到達した後、反応管を室温まで急冷却し、反応管の内容物から未反応のメタノール及び生成した水を除去した。得られた生成物

については、新たなメタノールに溶解して高性能液体クロマトグラフ (HPLC) により示差屈折検知器を用いて組成分析を行なった。その組成分析結果からメチルエステル収率を求めた。

5 各実施例 (実施例 1-1 ~ 1-13) における加水分解反応の条件を表 1 に示し、またメチルエステル化反応の条件を表 2 に示し、各実施例で得られた脂肪酸メチルエステルの収率を表 2 に併せて示す。

〔表 1〕

(第 1 工程 / 加水分解反応の条件)

実施例	菜種油 (ml)	水 (ml)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)
実施例 1-1	1.0	4.0	255	20	20
実施例 1-2	1.0	4.0	255	20	25
実施例 1-3	1.0	4.0	255	20	30
実施例 1-4	1.0	4.0	270	35	15
実施例 1-5	1.0	4.0	270	35	20
実施例 1-6	1.0	4.0	270	35	25
実施例 1-7	1.0	4.0	270	35	30
実施例 1-8	1.0	4.0	300	60	6
実施例 1-9	1.0	4.0	300	60	8
実施例 1-10	1.0	4.0	300	60	12
実施例 1-11	1.0	4.0	350	90	1
実施例 1-12	1.0	4.0	350	90	2
実施例 1-13	1.0	4.0	350	90	3

〔表 2〕

10 (第 2 工程 / メチルエステル化反応の条件及びメチルエステルの収率)

実施例	メタノール (ml)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	収率* (%)
実施例 1-1	4.0	255	19	20	78
実施例 1-2	4.0	255	19	25	93
実施例 1-3	4.0	255	19	30	98
実施例 1-4	4.0	270	25	15	89

実施例 1-5	4.0	270	25	20	98
実施例 1-6	4.0	270	25	25	98
実施例 1-7	4.0	270	25	30	98
実施例 1-8	4.0	300	30	6	81
実施例 1-9	4.0	300	30	8	90
実施例 1-10	4.0	300	30	12	96
実施例 1-11	4.0	350	43	2	60
実施例 1-12	4.0	350	43	3	82
実施例 1-13	4.0	350	43	4	97

\* 収率；100%変換された場合のメチルエステル化物の理論値に対する割合を示す（以下の実施例においても同じ）。

〔実施例 2〕 本発明の第 2 の実施形態に係る実施例（その 2）

①第 1 工程（脂肪酸グリセリドの加水分解反応）

- 5      反応温度と反応時間を一定にし、なたね油（トリグリセリド含有量：97.5%、遊離脂肪酸含有量：2.5%）と水との体積比及び反応圧力を変え、実施例 1 と同様の操作手順によって脂肪酸グリセリドの加水分解反応を行った。

②第 2 工程（メチルエステル化反応）

- 10      次いで、所定の反応温度、反応圧力及び反応時間に設定した他は、実施例 1 と同様の操作手順によってメチルエステル化反応を行った。

そして、反応生成物の組成分析を実施例 1 と同様の手順で行い、その分析結果からメチルエステル収率を求めた。

- 15      各実施例（実施例 2-1～2-6）における加水分解反応の条件を表 3 に示し、またメチルエステル化反応の条件を表 4 に示し、各実施例で得られた脂肪酸メチルエステルの収率を表 4 に併せて示す。

〔表 3〕

（第 1 工程／加水分解反応の条件）



実施例	菜種油 (ml)	水 (ml)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)
実施例 2-1	0.62	4.38	255	18	30
実施例 2-2	1.0	4.0	255	19	30
実施例 2-3	4.0	1.0	255	35	30
実施例 2-4	0.62	4.38	270	30	20
実施例 2-5	1.0	4.0	270	35	20
実施例 2-6	4.0	1.0	270	60	20

〔表 4〕

(第 2 工程／メチルエステル化反応の条件及びメチルエステルの収率)

実施例	メタノール (ml)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	収率 (%)
実施例 2-1	4.38	255	19	30	95
実施例 2-2	4.0	255	19	30	94
実施例 2-3	1.0	255	19	30	63
実施例 2-4	4.38	270	25	20	98
実施例 2-5	4.0	270	25	20	96
実施例 2-6	1.0	270	25	20	61

〔実施例 3〕 本発明の第 3 の実施形態に係る実施例

## 5 (脂肪酸のエステル化反応)

試薬として市販されているパルミンチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸（いずれもナカライテスク製）を原料とし、表 5 に示す容量比、温度、圧力及び反応時間の条件にて、脂肪酸とメタノールとのエステル化反応を行った。脂肪酸とメタノールとのエステル化反応は、脂肪酸とメタノールとを 1 : 4 2 のモル比率で内容積 5 m l の Inconel-625 製反応管に充填し、実施例 1 におけるメチルエステル化反応と同様な手順で反応を行なった。反応生成物は、実施例 1 と同様な方法で未反応のメタノール及び生成した水を除去した後、新たな

メタノールに溶解して HPLC 分析を行なった。その HPLC 分析結果から、脂肪酸からの脂肪酸メチルエステルへの転換率（＝メチルエステル収率）を求めた。その結果を反応条件と併せて表 5 に示す。

〔表 5〕

実施例	脂 肪 酸	脂 肪 酸 (ml) ／ メタノール (ml)	温 度 (℃)	圧 力 (MPa)	反 応 時 間 (min)	収 率 (%)
実施例 3－1	C <sub>16-0</sub>	0.91:4.09	270	17	20	90
実施例 3－2	C <sub>16-0</sub>	0.91:4.09	300	24	7	88
実施例 3－3	C <sub>16-0</sub>	0.91:4.09	350	43	4	75
比較例 3－1	C <sub>16-0</sub>	0.91:4.09	400	75	2	92
実施例 3－4	C <sub>18-0</sub>	0.91:4.09	270	17	20	98
実施例 3－5	C <sub>18-0</sub>	0.91:4.09	300	24	7	98
実施例 3－6	C <sub>18-0</sub>	0.91:4.09	350	43	4	100
比較例 3－2	C <sub>18-0</sub>	0.91:4.09	400	75	2	100
実施例 3－7	C <sub>18-1</sub>	0.91:4.09	270	17	20	98
実施例 3－8	C <sub>18-1</sub>	0.91:4.09	300	24	7	98
実施例 3－9	C <sub>18-1</sub>	0.91:4.09	350	43	4	98
比較例 3－3	C <sub>18-1</sub>	0.91:4.09	400	75	2	94
実施例 3－10	C <sub>18-2</sub>	0.91:4.09	270	17	20	98
実施例 3－11	C <sub>18-2</sub>	0.91:4.09	300	24	7	98
実施例 3－12	C <sub>18-2</sub>	0.91:4.09	350	43	4	87
比較例 3－4	C <sub>18-2</sub>	0.91:4.09	400	75	2	80
実施例 3－13	C <sub>18-3</sub>	0.91:4.09	270	17	20	99
実施例 3－14	C <sub>18-3</sub>	0.91:4.09	300	24	7	96
実施例 3－15	C <sub>18-3</sub>	0.91:4.09	350	43	4	93
比較例 3－5	C <sub>18-3</sub>	0.91:4.09	400	75	2	61

- 5 C<sub>16-0</sub>：パルミンチン酸、C<sub>18-0</sub>：ステアリン酸、C<sub>18-1</sub>：オレイン酸、  
C<sub>18-2</sub>：リノール酸、C<sub>18-3</sub>：リノレイン酸

〔実施例 4〕 本発明の第 1 の実施形態に係る実施例

(トリグリセリドの加水分解と脂肪酸のエステル化；1 ステップ反応)

遊離脂肪酸とトリグリセリドを含む油脂と水とメタノールとの反応

1. 6 ml のなたね油（トリグリセリド含有量：97.5%、遊離脂肪酸含有量：2.5%）と所定量の水と所定量のメタノールとを内容積 5 ml の Inconel-625 製反応管に充填した。この反応管を所定温度に設定されたスズ浴に投入し、振動させながら所定圧力で4分間反応させた。

- 5 反応後、速やかに反応管をスズ浴から出し、水バスに投入し室温まで急冷却した。反応管の内容物から未反応のメタノール及び水並びに生成した水を除去した。得られた生成物については、実施例1と同様にして組成分析を行い、その組成分析結果からメチルエステル収率を求めた。

各実施例（実施例4-1～4-8）における反応条件を表6に示し、

- 10 各実施例で得られた脂肪酸メチルエステルの収率を表6に併せて示す。

〔表6〕

実施例	油脂 (ml)	水 (ml)	メタノール (ml)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	収率 (%)
実施例 4-1	1.6	0.05	3.35	350	43	4	98
実施例 4-2	1.6	0.1	3.3	350	43	4	97
実施例 4-3	1.6	0.2	3.2	350	45	4	98
実施例 4-4	1.6	0.3	3.1	350	46	4	98
実施例 4-5	1.6	0.4	3.0	350	46	4	97
実施例 4-6	1.6	0.5	2.9	350	48	4	95
実施例 4-7	1.6	0.8	2.6	350	50	4	95
実施例 4-8	1.6	1.6	1.8	350	50	4	94
実施例 4-9	1.6	0.05	3.35	300	26	10	91
実施例 4-10	1.6	0.1	3.3	300	27	10	91
実施例 4-11	1.6	0.5	2.9	300	27	10	92
実施例 4-12	1.6	0.8	2.6	300	28	10	92
実施例 4-13	1.6	1.6	1.8	300	28	10	92
実施例 4-14	1.6	0.8	2.6	270	18	40	94
実施例 4-15	1.6	1.6	1.8	270	19	40	94

実施例1～4の各実施例で得られた脂肪酸メチルエステル組成物は、バイオディーゼル燃料油として有用であることが確認できた。

〔実施例 5〕（脂肪酸のエステル化反応とエステル交換反応）

表 7 に示す油脂類及びアルコールを原料とし、表 7 に示すモル比、温度、圧力及び反応時間の条件にて、バッチ型超臨界流体バイオマス変換装置を用いて、脂肪酸とアルコールとのエステル化反応、又は菜種油と

5 アルコールとのエステル交換反応を行った。尚、菜種油の約 98.5% がトリグリセライドであることから、菜種油からの反応はエステル交換反応であるといえる。

反応生成物は、実施例 1 と同様な方法で HPLC 分析を行ない、その HPLC 分析結果から、脂肪酸又は菜種油からの脂肪酸アルキルエステル

10 への転換率（＝アルキルエステル収率）を求めた。その結果を反応条件と併せて表 7 に示す。

〔表 7〕

実施例	アルコール／ 油脂類 (mol 比)	油脂類	アルコール	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応 時間 (min)	収率 (%)
実施例 5-1	4 2 / 1	C <sub>18-3</sub>	メタノール	300	20	8	96.2
実施例 5-2	4 2 / 1	C <sub>18-2</sub>		300	20	8	95.1
実施例 5-3	4 2 / 1	C <sub>18-1</sub>		300	20	8	95.8
実施例 5-4	4 2 / 1	C <sub>18-0</sub>		300	20	8	94.7
実施例 5-5	4 2 / 1	C <sub>16-0</sub>		300	20	8	94.0
実施例 5-6	4 2 / 1	菜種油		300	20	15	98.0
実施例 5-7	4 2 / 1	菜種油		350	43	4	98.0
実施例 5-8	4 2 / 1	C <sub>18-3</sub>	エタノール	300	15	12	94.6
実施例 5-9	4 2 / 1	C <sub>18-2</sub>		300	15	14	97.4
実施例 5-10	4 2 / 1	C <sub>18-1</sub>		300	15	14	95.9
実施例 5-11	4 2 / 1	C <sub>18-0</sub>		300	15	15	91.2
実施例 5-12	4 2 / 1	C <sub>16-0</sub>		300	15	14	91.7
実施例 5-13	4 2 / 1	菜種油		300	15	45	96.7
実施例 5-14	4 2 / 1	菜種油		350	25	10	97.1
実施例 5-15	4 2 / 1	C <sub>18-3</sub>		300	10	15	97.0
実施例 5-16	4 2 / 1	C <sub>18-2</sub>		300	10	14	92.7

実施例 5-17	4 2 / 1	C <sub>18-1</sub>	1-7° ノール	300	10	14	92.3
実施例 5-18	4 2 / 1	C <sub>18-0</sub>		300	10	14	89.6
実施例 5-19	4 2 / 1	C <sub>16-0</sub>		300	10	14	90.1
実施例 5-20	4 2 / 1	菜種油		300	10	45	96.1
実施例 5-21	4 2 / 1	菜種油		350	23	14	98.8
実施例 5-22	4 2 / 1	C <sub>18-3</sub>	1-7° ノール	300	9	15	97.3
実施例 5-23	4 2 / 1	C <sub>18-2</sub>		300	9	14	92.4
実施例 5-24	4 2 / 1	C <sub>18-1</sub>		300	9	14	86.1
実施例 5-25	4 2 / 1	C <sub>18-0</sub>		300	9	14	82.5
実施例 5-26	4 2 / 1	C <sub>16-0</sub>		300	9	14	81.1
実施例 5-27	4 2 / 1	菜種油	1-オクタ ノール	300	9	45	87.1
実施例 5-28	4 2 / 1	菜種油		350	23	14	95.3
実施例 5-29	4 2 / 1	菜種油		300	6	45	68.7
実施例 5-30	4 2 / 1	菜種油	1-オクタ ノール	350	19	20	90.7

C<sub>16-0</sub> : パルミンチン酸、C<sub>18-0</sub> : ステアリン酸、C<sub>18-1</sub> : オレイン酸、

C<sub>18-2</sub> : リノール酸、C<sub>18-3</sub> : リノレイン酸

表 7 に示す結果から、以下のことが明らかである。

油脂類原料として菜種油を用いた場合のエステル交換反応（反応温度  
5 300℃）は、メタノールとの反応では、処理時間が15分で収率が98%ほどになることに対して、ブタノールとの反応では、処理時間が45分で収率が80%程度となる。また、このエステル交換反応は、アルコールの炭素数が減少するに従い、その反応性が向上することが判る（以上、第2図参照）。反応温度350℃における同エステル交換反応でも、  
10 同様のことがいえる（第3図参照）。尚、本実施例では、バッチ型装置を用いているが、圧力による影響のない、すなわち同一の圧力条件で処理できる流通型装置を用いることも可能である（後述）。また、参考までに、実施例で使用した各種アルコールの臨界温度及び臨界圧力を、実施例における温度及び圧力条件と併せて表に示す。

15 [表 8]

アルコール	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (MPa)	実施例圧力(MPa)	
			300°C	350°C
メタノール	239	8.09	20	43
エタノール	243	6.38	15	25
1-プロパノール	264	5.06	10	23
1-ブタノール	287	4.90	9	23
1-オクタノール	385	2.86	6	19

表8に示すように、バッチ型装置を用いた場合、アルコールの炭素数が増大すると、反応管内の圧力が低下するため、脂肪酸アルキルエステルの収率も低下する可能性がある。一方、流通型装置を用いて同一条件で反応させたところ、第6図のグラフに示す結果を得た。即ち、同一圧力の条件下で比較しても、アルコールの炭素数が増加すると、収率も低下することが明らかとなり、バッチ型装置での結果と同様であるとの結論を得た。

また、油脂類原料として各種脂肪酸を用いた場合のエステル化反応は、アルコールや脂肪酸の種類による反応性にさほど違いは見られず、処理時間15分でほぼ反応は完了する(第4図参照)。

以上のことから、エステル化反応による方法は、エステル交換反応による方法に比して、反応性が高いということが明らかである。

尚、各種アルコール相互間での反応圧力の条件が異なるため、それら相互の比較は困難であるが、夫々のアルコールにおける反応は、同一圧力、同一温度の条件で行っている。これにより、油脂類原料として、各種脂肪酸を用いた反応(エステル化反応)は、菜種油を用いた反応(エステル交換反応)に比して、より速くアルキルエステル化されることを明らかにした(第5図参照)。

従って、トリグリセライドを加水分解して脂肪酸とし、次いでアルキ

ルエステル化することがより短時間、即ち省エネルギーで反応を完了できるといえる。

また、実施例 5 の各実施例で得られた脂肪酸アルキルエステル組成物は、バイオディーゼル燃料油として有用であることが確認できた。

## 5

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、アルカリ金属触媒法に存在する触媒の分離・回収問題、原料中の遊離脂肪酸による触媒の過剰消耗問題、原料中の水によるエステル交換反応の低下の問題などを解決し、そして従来の超臨界メタノール法におけるアルコールを大過剰に存在させる問題を解決し、且つ

10 反応系に水や遊離脂肪酸が含まれていても反応の進行に影響されずに、脂肪酸アルキルエステル組成物を製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 脂肪酸グリセリド及び／又は脂肪酸を含む油脂類を用いて脂肪酸アルキルエステル組成物を製造する方法であって、前記油脂類にアルコール及び／又は水を共存させ、温度100℃～370℃、圧力1～100 MP a の条件下で反応を行うことを特徴とする、脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。
2. 脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類にアルコールと水とを共存させて、温度100～370℃、圧力5～100 MP a の条件下で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドと脂肪酸とを脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含む、請求の範囲第1項に記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。
3. 脂肪酸グリセリドを少なくとも含む前記油脂類に水を共存させ、温度100～370℃、圧力1～100 MP a の条件下で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリドを脂肪酸に変換する第1の工程と、前記第1の工程からの生成物にアルコールを添加し、温度100～370℃、圧力5～100 MP a の条件下でさらに反応を行ない、第1の工程からの生成物に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する第2の工程とを含む、請求の範囲第1項に記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。
4. 脂肪酸グリセリドを含まない前記油脂類にアルコールを共存させて、温度100～370℃、圧力5～100 MP a の条件下で反応を行ない、前記油脂類に含まれる脂肪酸を脂肪酸アルキルエステルに変換する工程を含む、請求項1に記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。
5. 前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド1モルに対して水が3～1000モルであり、アルコールが3～1000モルであり、そして前記



油脂類に含まれる脂肪酸 1 モルに対してアルコールが 1 ～ 3 3 0 モルである、請求の範囲第 1 項～第 4 項の何れかに記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

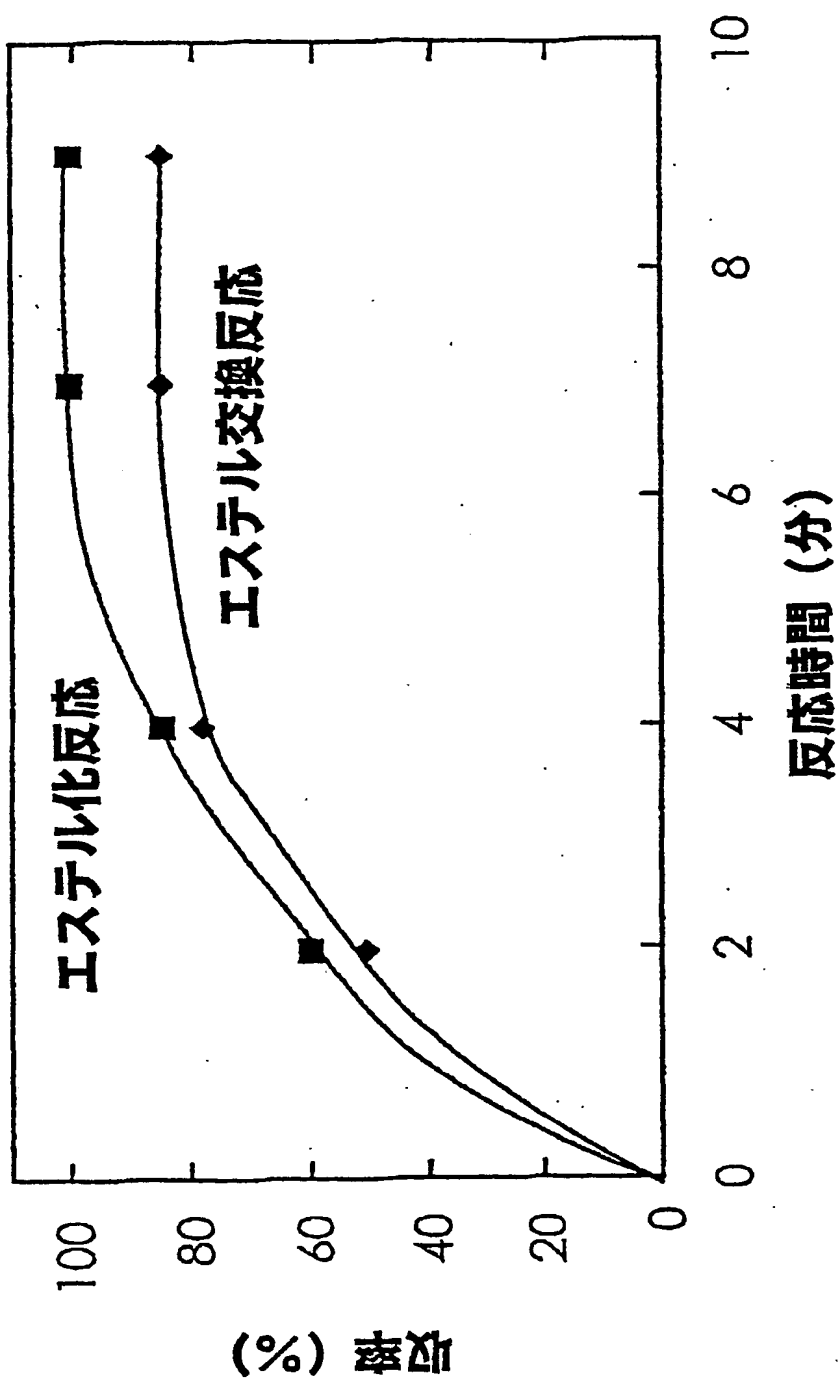
5 6. 前記油脂類に含まれる脂肪酸グリセリド 1 モルに対して水が 3 0 ～ 4 0 0 モルであり、アルコールが 3 0 ～ 4 0 0 モルであり、そして前記油脂類に含まれる脂肪酸 1 モルに対してアルコールが 1 0 ～ 1 3 0 モルである、請求の範囲第 5 項に記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

10 7. 前記アルコールとして、炭素数 1 ～ 1 0 のアルコールを用いる、請求の範囲第 1 項～第 6 項の何れかに記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

8. 前記脂肪酸アルキルエステル組成物がディーゼル燃料油として使用される、請求の範囲第 1 項～第 7 項の何れかに記載の脂肪酸アルキルエステル組成物の製造方法。

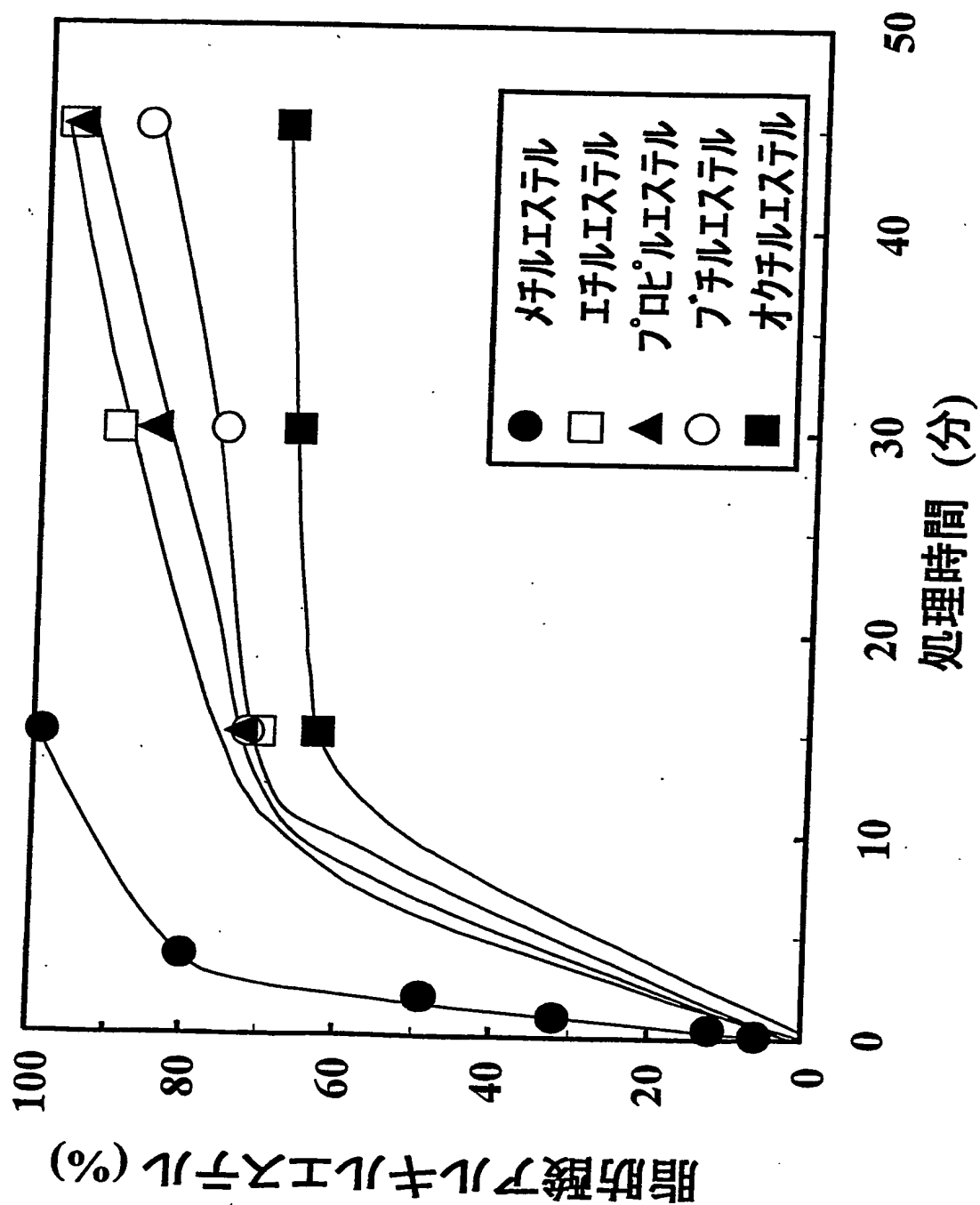
1/6

第 1 図

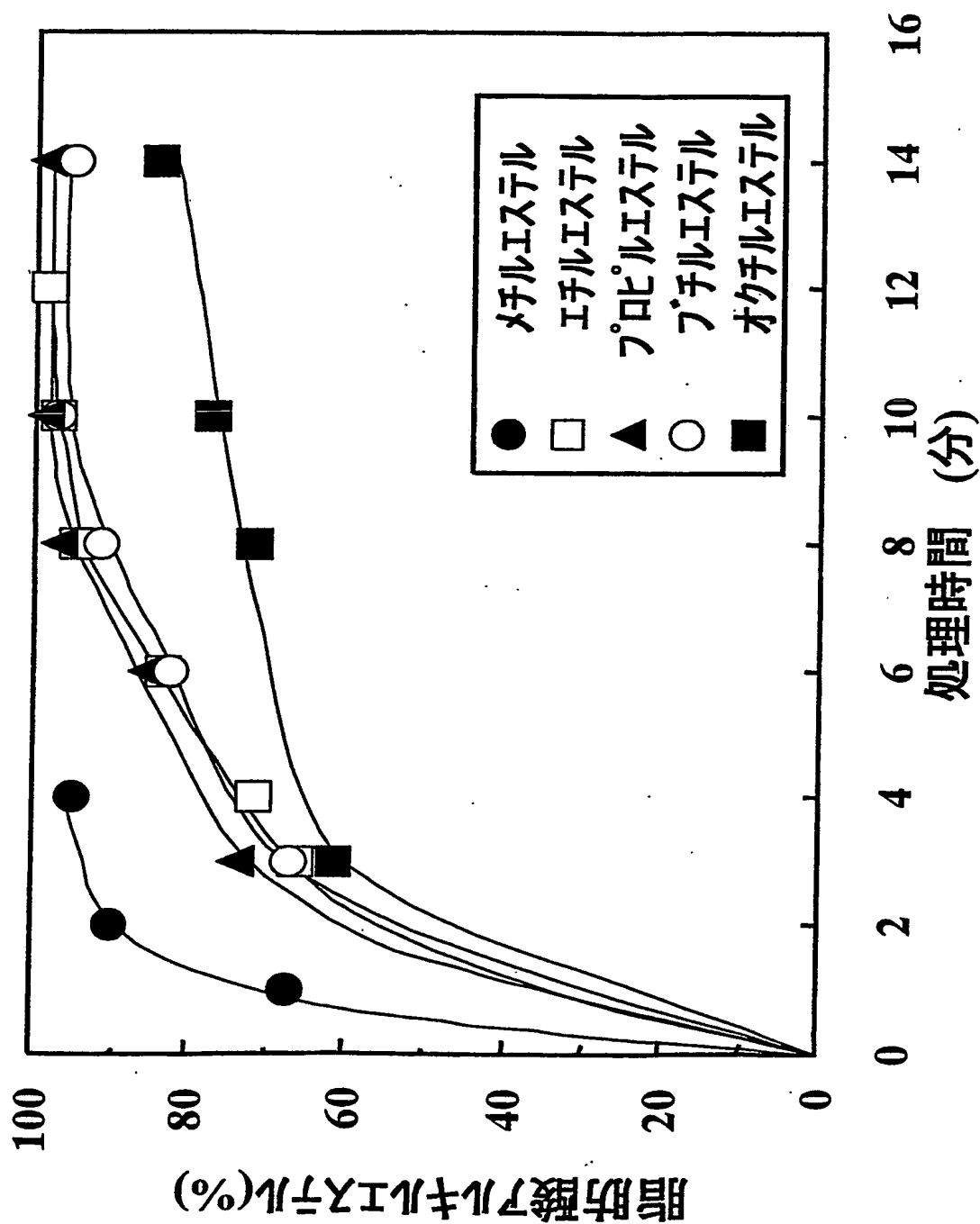


2 / 6

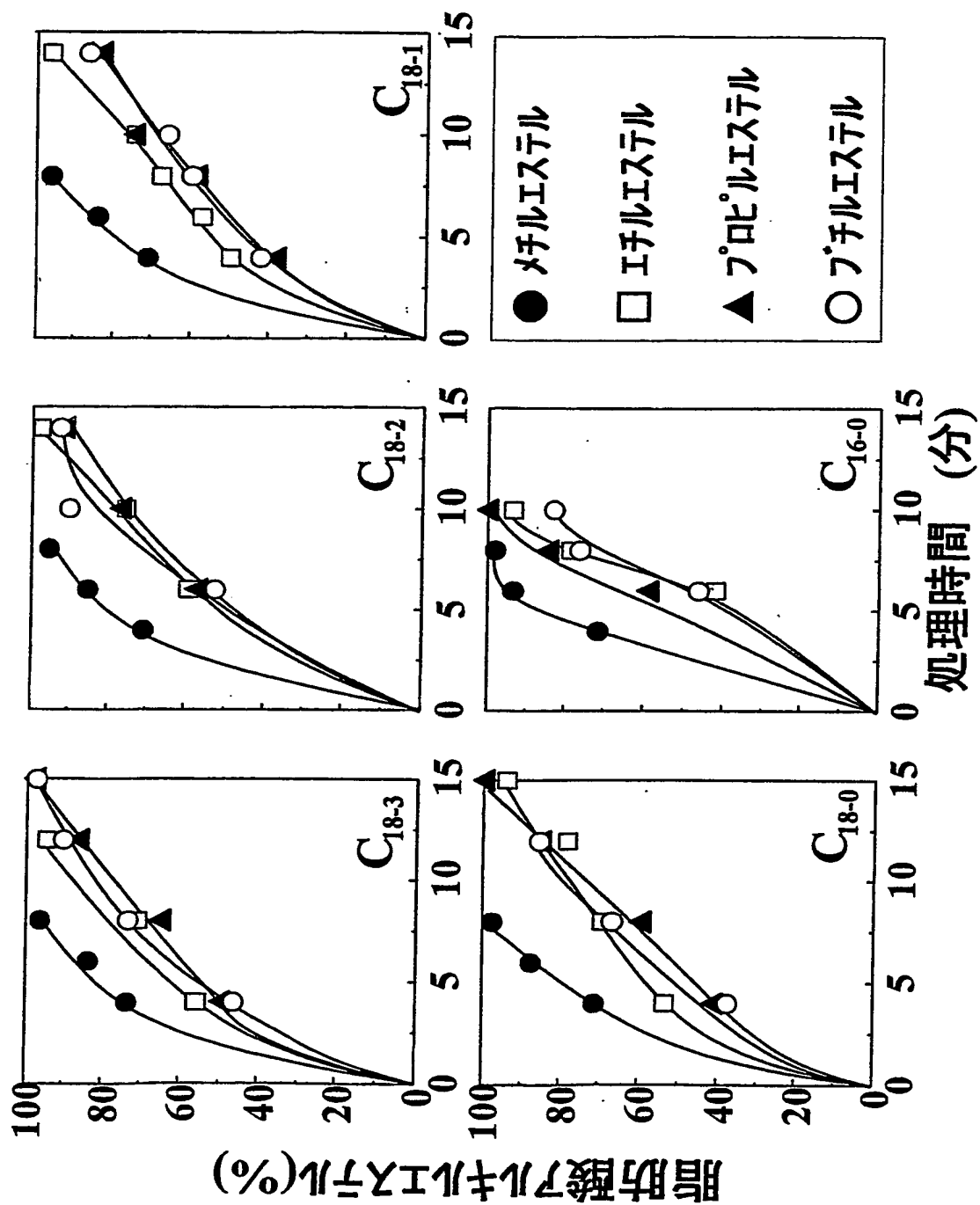
第 2 図



第 3 図

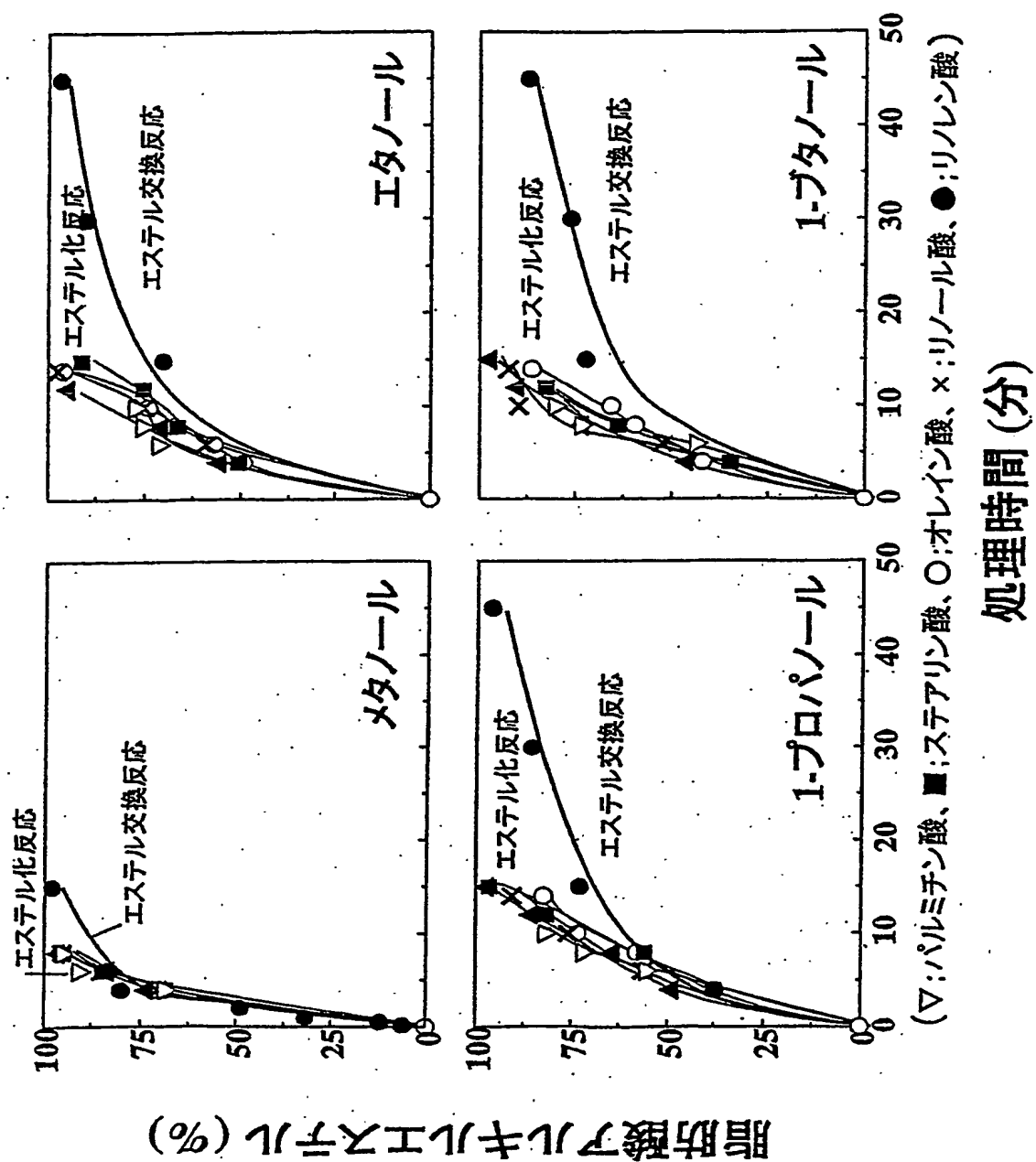


第 4 図



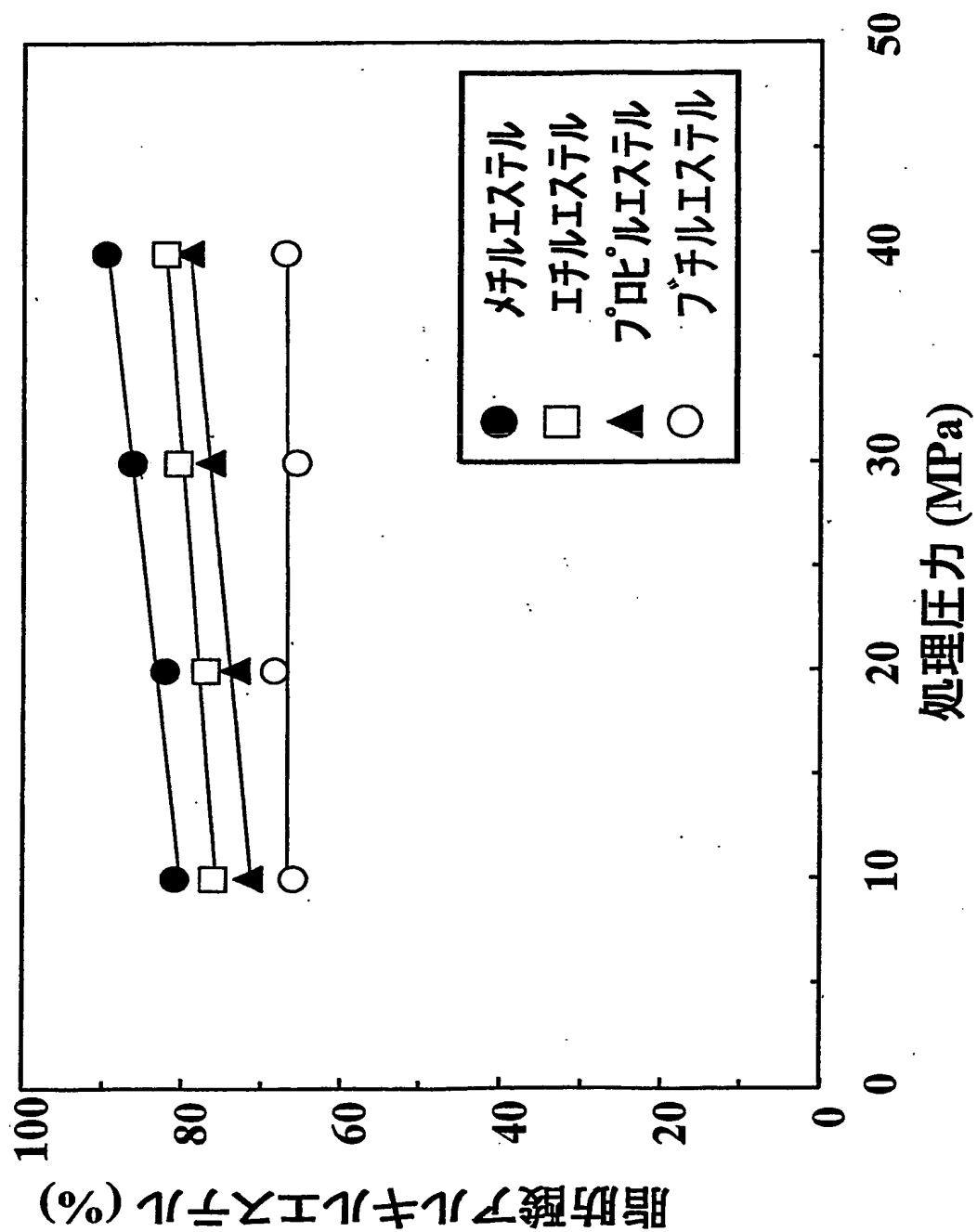
5 / 6

第 5 図



6 / 6

第 6 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07492

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C11C3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11C3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 1061120 A (Lonford Development Ltd.), 20 December, 2000 (20.12.00), Claims & US 6288251 B1 & WO 00/20541 A1 & JP 2000-109883 A	1-4, 7-8 5-6
Y A	JP 2000-204392 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims; Par. Nos. [0007], [0009], [0010], [0016] (Family: none)	1-4, 7-8 5-6
Y A	Hiroyuki YOSHIDA et al., "Chorinkai Methanol ni yoru Gyoyu no Bio Diesel Nenryo eno Henkan", The Society of Chemical Engineers, Japan Shuki Taikai Kenkyu Happyo Koen Yoshisyu, 31 August, 2001 (31.08.01), 34th, page 278	1-4, 7-8 5-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
05 August, 2003 (05.08.03)Date of mailing of the international search report  
26 August, 2003 (26.08.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>

C11C3/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>

C11C3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 1061120 A(Lonford Development Limited) 2000. 12. 20, 特許請求の範囲&US 6288251 B1&WO 00/20541 A1&JP 2000-109883 A	1-4, 7-8 5-6
Y A	JP 2000-204392 A(旭化成工業株式会社) 2000. 07. 25, 特許請求の範囲, 【0007】段落, 【0009】段落, 【0010】段落, 【0016】段落(パテントファミリーなし)	1-4, 7-8 5-6
Y A	吉田弘之, 外 1 名, 超臨界メタノールによる魚油のバイオディーゼル燃料への変換, 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, 2001. 08. 31, 34th, p. 278	1-4, 7-8 5-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 08. 03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政 克



4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483